

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34757

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/07		9450-4H		
C 0 7 B 63/00	A	7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-175224

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高 橋 潔

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市事業所生産技術センター内

(72) 発明者 保 坂 浩 親

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の精製法

(57) 【要約】

【目的】 アクリル酸の製造における低コストで効率のよいアクリル酸精製法の提供。

【構成】 プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に還流下に共沸蒸留に付して、使用共沸蒸留塔塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、環流としての共沸剤の外に、共沸蒸留塔の当該環流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収することを特徴とする、アクリル酸の精製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレンおよび（または）アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および（または）水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に還流下に共沸蒸留に付して、使用共沸蒸留塔塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、還流としての共沸剤の外に、共沸蒸留塔の当該還流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収することを特徴とする、アクリル酸の精製法。

【請求項2】塔底よりのアクリル酸が水および（または）共沸剤をも含まないものである、請求項1に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項3】使用する共沸蒸留塔が段数15～60段のものであり、還流として供給される共沸剤の量および追加供給する共沸剤の総量の比が、1対5～30対1の範囲である、請求項1～2のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項4】使用する共沸剤が、下記の条件のすべてを充足するものである、請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

（イ）酢酸の外に、水との共沸混合物をも形成するものであること、（ロ）水への溶解性が5重量%以下であること、（ハ）アクリル酸とは共沸混合物を形成しないものであること。

【請求項5】共沸蒸留塔留出物が実質的に酢酸、水および共沸剤からなる混合物であり、この混合物を静置して、実質的に共沸剤からなる相と実質的に酢酸および水からなる相とに分離し、前者を共沸蒸留塔に還流として供給し、後者を接触気相酸化生成ガスを吸収させるべき水として利用する、請求項4に記載のアクリル酸の精製法。

【請求項6】共沸蒸留に付すべき粗アクリル酸水溶液が、アクリル酸を20～85重量%、酢酸を0.5～6.5重量%および水を10～75重量%の範囲で含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のアクリル酸の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンおよび（または）アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得られるアクリル酸を精製する方法に関する。

【0002】プロピレンおよび（または）アクロレインを、好ましくは水蒸気の下に分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た反応生成物は、通常、目的物

であるアクリル酸の他に、酢酸、ギ酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、二酸化炭素、または一酸化炭素等の副反応生成物と、未反応プロピレン、およびアクロレインを含んでいる。本発明は、その反応生成物から、副反応生成物のうち特にアクリル酸から分離しにくい酢酸を効率よく分離して、アクリル酸を高純度に精製する方法を提供するものである。さらに詳しくは、本発明は、上記反応生成物を水で吸収させてアクリル酸水溶液とし、これを共沸蒸留塔に導入して精製するに際して、共沸剤を共沸蒸留塔の還流の他に、還流供給段より下の1箇所以上で追加供給して、効果的な共沸により副生成物を分離してアクリル酸を精製する方法を提供するものである。

【0003】

【従来の技術】これまで、一般的にアクリル酸精製プロセスにおいて製品アクリル酸から酢酸を分離するのは、両化合物の物性上、非常に困難であり、一般的な分離方法では多大なコストを要すると考えられてきた。しかしながら、近年アクリル酸製品の品質として酢酸濃度の削減の重要性は高まってきている。例えば、アクリル酸の汎用的な用途として、それを重合させて高吸水性樹脂を得ることが考えられるが、アクリル酸中の酢酸は重合しないため、製品樹脂中にも酢酸単体として残り、吸水力の低下、臭い、等の問題を引き起こしやすく、原料アクリル酸からの酢酸の削減要求は大きい。

【0004】また、アクリル酸と各種アルコールを反応させて製造するエステルにおいても、原料アクリル酸中の酢酸はアルコールと反応して酢酸エステルとなる。この酢酸エステルはアクリル酸エステルと容易に分離することができず、製品アクリル酸エステル中に混入する。

【0005】アクリル酸を重合させて、いわゆるエマルジョンを製造する場合においても、酢酸エステルは重合しないため、「残存単体」として種々のトラブルの要因となる。尚、一般的製品アクリル酸中の酢酸含量および製品アクリル酸エステル中の許容酢酸エステル含量は各々0.05重量%以下のため、原料アクリル酸中の許容酢酸含量は0.03重量%以下が要求される。

【0006】このようなところから、アクリル酸の精製法、特に不純物としての酢酸の除去法、として、いくつかの方法が考えられてきた。例えば、特公昭63-10691号公報にはアクリル酸水溶液を酢酸と共沸混合物を形成する共沸剤と共に共沸蒸留に付してアクリル酸から酢酸を分離して精製する方法が記載されている（図2は、そのフローシートを示す）。しかしながら、この方法は、それなりの解決を与えたとはいえ、精製に単に共沸蒸留を行うというものであるため、共沸蒸留塔のみでは現実的に酢酸を実質的に完全に分離することは困難であると解される。その結果、塔底から酢酸がアクリル酸と共に抜き出されてしまうので、得られるアクリル酸は酢酸除去のための更なる処理が必要になるため、工程が

複雑になり、またコストが高くなるなどの問題があると解される。

【0007】一方、特開平5-246941号公報にも、アクリル酸水溶液に酢酸と共沸混合物を形成する共沸剤を添加して共沸蒸留することにより、アクリル酸を酢酸から分離して精製する方法が記載されている(図3は、そのフローシートを示す)。しかしながら、この方法も、それなりの解決を与えたとはいえ、ここで示されている共沸剤は親水性物質、例えばジエチルケトン、を使用しているため、塔頂から留出する共沸剤、水、および酢酸の混合物は、静置しても水相中に無視できない量の共沸剤が残存してしまい、その水相から共沸剤を回収する専用の共沸剤回収塔が必要であると解される。また、この公知発明はジエチルケトンのような親水性溶剤とトルエンのような疎水性溶剤の混合物を共沸剤として使用するとともにひとつの特徴を有するものと解されるが、そのためその混合比率が運転中に経時的に変化し、その共沸液組成の監視、および運転中の補給方法などを考えると実プラントとして長期連続運転には不向きであると解される。

【0008】この他にもいくつかの方法が知られているが、従来の方法では上記したいずれかの問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】本発明は、粗アクリル酸水溶液を還流下に共沸蒸留に付して精製するに際し、非親水性共沸剤を還流としての他に当該段より下の少なくとも1箇所からさらに供給することにより低コストで高純度のアクリル酸が得られる、という発見に基づくものである。

【0010】<要旨>すなわち、本発明によるアクリル酸の精製法は、プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させて得られる粗アクリル酸水溶液、または該液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、を酢酸と共沸混合物を形成する非親水性の共沸剤と共に還流下に共沸蒸留に付して、使用共沸蒸留塔塔底より精製されたアクリル酸を回収する方法において、還流としての共沸剤の外に、当該還流の供給源より下流の少なくとも1箇所から共沸剤を追加供給してこの共沸蒸留を実施して、塔底より実質的に酢酸を含まないアクリル酸を回収すること、を特徴とするものである。

【0011】<効果>本発明の方法によれば、粗アクリル酸水溶液を低コストで高純度に精製することができる。

【0012】[発明の具体的説明]

<精製対象>本発明によるアクリル酸の精製の対象になる粗アクリル酸水溶液は、プロピレンおよび(または)アクロレインを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して得た生成ガスを冷却および(または)水に吸収させ

て得られる粗アクリル酸水溶液、または該液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した粗アクリル酸水溶液、である。これらのアクリル酸水溶液は、不純物として酢酸を含むために本発明の精製法が効果的に作用する。

【0013】プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化は周知である。本発明は、当該接触気相酸化そのものに関するものではないので、プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化の詳細については文献の援用が許容されるであろう。そのような文献には、例えば Hydrocarbon Processing 56 No.11,123 (1977) および、同58 No.11, 124(1979) がある。

【0014】プロピレンおよび(または)アクロレインの接触気相酸化は水蒸気存在下に実施されることが多く、また昇温下に行われるこの気相反応のガス状反応生成物をそこからアクリル酸を回収すべく処理するに当たって、当該ガス状反応生成物を冷却し、あるいはアクリル酸を吸収するために、そのガス状反応生成物を水で処理すなわちスクラッピングすることがふつうであるから、いずれにしても本発明で対象とする粗アクリル酸水溶液の形である。

【0015】これらの粗アクリル酸水溶液は、いかなる濃度であっても本発明の方法により精製できるが、特にアクリル酸を20~85重量%、酢酸を0.5~6.5重量%、水を10~75重量%の範囲で含有するものが好ましい。

【0016】<共沸蒸留>

《概要》本発明で上記のような粗アクリル酸を精製するために利用する共沸蒸留は、共沸剤を特定の複数箇所から供給するという点を除けば、慣用のもの、特に還流を実施するもの、と本質的には変わらない。

【0017】すなわち、本発明の共沸蒸留は、まず、不純物としての酢酸を塔頂から留出させ、精製アクリル酸を塔底から回収するという基本構成のものである。従って、使用する共沸蒸留塔は、粗アクリル酸から酢酸を分離するための共沸分離塔といえることができる。

【0018】本発明で使用する共沸剤は、酢酸との他に水とも共沸するものが好ましいから(詳細後記)、共沸蒸留の塔頂留出物は実質的に酢酸、水および共沸剤からなることが典型的である。また、従って、このような共沸剤を使用すれば、塔底液としての精製アクリル酸は水および(または)共沸剤をも含まないものとして得ることができる。

【0019】還流下で行う本発明の共沸蒸留は、この三成分から実質的になる塔頂留出物を当該組成のまま還流してもよいが、好ましい態様は実質的に共沸剤のみを回収して還流とすることである。すなわち、本発明で使用する共沸剤は非親水性であるから、塔頂留出物を静置すると実質的に共沸剤からなる相と実質的に酢酸および水からなる相とに成層するので、この共沸剤相を分離し

て、それを還流することもでき、またそれが本発明での好ましい態様でもある。

【0020】本発明の一つの特徴が共沸剤の多段供給であることは前記したところであって、一つは還流として塔頂に供給し、他は還流を供給する段より下の段の少なくとも一つに、すなわち一段または数段にわたって、追加供給する。共沸剤の追加供給は、一段以上、好ましくは一段（従って、還流としての供給と共に二段）、で行うことが適当であり、また追加供給段は粗アクリル酸水溶液供給段付近、すなわち同一段かそれより下の段、が好ましい。追加供給共沸剤は、塔頂留出物として回収されたものであっても、新鮮なものであってもよい。

【0021】還流としての共沸剤と追加供給共沸剤合計量との量比は、1:5~30:1、好ましくは1:1~15:1、であることがふつうである。

【0022】共沸蒸留塔への共沸剤の総量は、これが水とも共沸するものであるときは、一般的に共沸蒸留塔に供給する原料である粗アクリル酸水溶液中の酢酸と共沸剤との共沸組成の量と水と共沸剤との共沸組成の量との総和以上、好ましくは酢酸との共沸組成の2.0~10

倍の量と水との共沸組成の1.0~3.0倍の量との総和以上、である。

【0023】還流としての共沸剤および追加供給共沸剤は共沸塔系外に於いて水洗などの処理を施して再供給することが当然ながら可能である。

【0024】《共沸蒸留フローシート／装置》本発明による還流下の共沸蒸留による粗アクリル酸の精製法の上記のような好ましい態様をフローシートで示せば図1の通りである。

【0025】図1のフローシートの場合、ライン1よりプロピレン接触気相酸化反応ガスがアクリル酸捕集塔11に供給され、その塔底からライン2を経て流出する粗アクリル酸水溶液を共沸蒸留塔12に供給する。共沸蒸留塔12には、ライン2からの粗アクリル酸水溶液の他に、ライン4から共沸剤を還流として、またライン5から還流供給段より下の段、たとえば図1中では原料供給段、に分割共沸剤供給として、各々供給する。このように共沸剤を分割して供給することにより、共沸蒸留塔の特に原料供給段以下における気液中の共沸剤の占める割合が大きくなって、酢酸への共沸剤の共沸効果が向上する。

【0026】共沸蒸留塔12の塔頂ライン3から出る、実質的に酢酸、共沸剤および水からなる混合物である塔頂留出液すなわち凝縮液は、水への溶解度の低い非親水性の共沸剤を用いるため、これを静置すると水相と共沸剤相とに二相分離するが、水相は実質的にアクリル酸捕集塔11からのアクリル酸水溶液中のすべての水と酢酸とからなっていて、ライン8より系外へ排出される。

尚、その一部はライン7でアクリル酸捕集塔11に循環され、アクリル酸を捕集するための吸収液として使用さ

れる。

【0027】一方、共沸剤相の一部はライン4で共沸蒸留塔12のリフラックスとして還流され、残りはライン5で共沸蒸留塔12のリフラックス段より下の段、図1中では原料供給段、であるライン2で供給される段に循環される。

【0028】本発明で使用する共沸蒸留塔には特に制限はないが、好ましくは15~60段、より好ましくは35~50段、のものをを用いるのがふつうである。

【0029】尚、共沸塔の運転条件としては、好ましくは塔頂温度が35℃以上、塔底温度が100℃以下になるように塔頂圧力を設定する。また、当然ながらその運転に際して重合禁止剤および分子状酸素を含有するガスを供給しても何らかまわらない。

【0030】＜共沸剤＞本発明での共沸蒸留は酢酸を共沸混合物として留出させることを基本目的とするものであるから、使用すべき共沸剤は酢酸と共沸するものでなければならぬが、粗アクリル酸中にかなりの量で存在する水をも留去し得るよう、水とも共沸するものであることが好ましい。また、精製アクリル酸を塔底液として回収するところから、使用する共沸剤はアクリル酸とは実質的に共沸しないものであるべきである。特に水への溶解度が5重量%以下のものが好ましい。具体的には、トルエン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、エチルベンゼン、イソブチルエーテル、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ブチルエチルケトン、プロピオン酸n-プロピル、酢酸イソブチルなどがある。好ましくは実質的に水に溶解しないもの、例えばトルエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど、がよい。

【0031】

【実施例】

実験例1

用いる共沸蒸留塔は塔頂圧力110mmHgとなるように調整した。原料としての粗アクリル酸水溶液は水を38.5重量%、酢酸を3.2重量%、および若干のアルデヒド、カルボン酸などを含むものを用いた。この水溶液はプロピレンの接触気相酸化反応によって得られた生成ガスを凝縮させたものである。

【0032】上記原料を14.6kg/時で共沸蒸留塔に供給し、共沸剤としてトルエンを用いて共沸蒸留を行った。塔頂からの凝縮液のうちトルエン相は全量共沸蒸留塔に循環した。共沸剤の循環箇所、循環量は、還流として51.4kg/時、分割共沸剤供給として原料供給段に5.7kg/時の計57.1kg/時供給した。運転中の塔頂温度は約40℃、塔底温度は約100℃であった。このときの塔底液の成分は、アクリル酸が99.0重量%以上、酢酸が0.03重量%以下、トルエンが痕跡量であり、アクリル酸エステル用の原料酸として十分使用できるものであった。塔頂からの凝縮液を静置したあとの

水相中のトルエン濃度は0.03重量%であった。

【0033】実験例2

共沸蒸留塔への原料粗アクリル酸水溶液を14.6 kg/時で供給し、共沸剤としてトルエンを用いて共沸蒸留を行った。共沸剤の循環箇所、循環量は、還流として51.4 kg/時、分割供給剤供給として原料供給段に7.1 kg/時の計58.5 kg/時供給した。その結果、塔底液の成分はアクリル酸が99.0重量%以上、酢酸が0.1重量%以下、トルエンが痕跡量であり、この場合も原料アクリル酸水溶液から大幅に酢酸を分離除去することができた。塔頂からの凝縮液を静置したあとの水相中のトルエン濃度は0.01重量%であった。

【0034】比較例1

実験例1の実験条件で、共沸蒸留塔へのトルエン循環を還流供給段のみに57.1 kg/時（実験例1の2箇所への共沸剤循環量の総和）に変えただけで共沸蒸留を行った。塔底液の成分はアクリル酸が99.0重量%、酢酸が0.1重量%、トルエンが痕跡量であり、このままではアクリル酸エステル用の原料酸としては使用できないレベルの純度のアクリル酸しか得ることができなかった。その後、トルエン循環量を増加していき、塔底液中の純度の変化を観察していったが、実験例1の純度に達する前に、循環量を124 kg/時としたところで共沸蒸留塔内がフラッシングに陥って運転不能となった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、アクリル酸製造時に副*

*成する酢酸を効率よく低コストで除去することができて高純度のアクリル酸が得られることは【発明の概要】の項において前記したところである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるアクリル酸の精製法を示すフローシート。

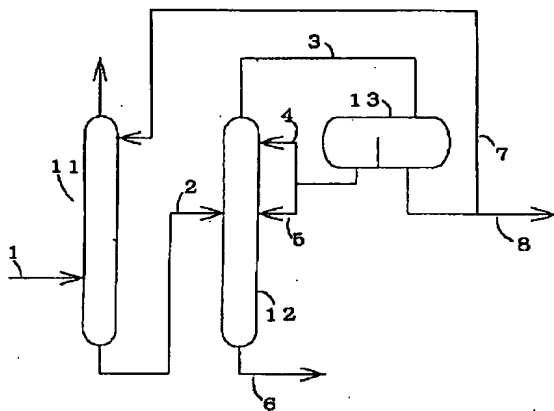
【図2】特公昭63-10691号公報に記載された方法を利用したアクリル酸の精製法を示すフローシート。

10 【図3】特開平5-246941号公報に記載された方法を利用したアクリル酸の精製法を示すフローシート。

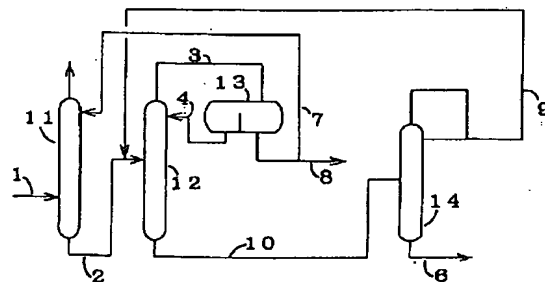
【符号の説明】

- 1 ライン（プロピレン酸化反応ガス）
- 2 ライン（粗アクリル酸水溶液）
- 3 ライン（共沸蒸留塔オーバーヘッド）
- 4 ライン（共沸蒸留塔リフラックス）
- 5 ライン（分割共沸剤）
- 6 ライン（精製アクリル酸）
- 7 ライン（アクリル酸吸収用リサイクル廃水）
- 8 ライン（廃水）
- 20 9 ライン（アクリル酸リサイクル）
- 10 ライン（脱酢酸前粗アクリル酸）
- 11 アクリル酸捕集塔
- 12 共沸蒸留塔
- 13 静置槽
- 14 酢酸分離塔
- 15 共沸剤回収塔

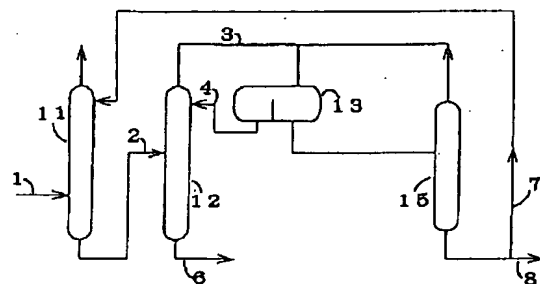
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034757

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl. C07C 57/07

C07B 63/00

(21)Application number : 06-175224

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 27.07.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI KIYOSHI
HOSAKA HIROCHIKA

(54) PURIFICATION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an inexpensive and efficient method for purifying acrylic acid in production of acrylic acid.

CONSTITUTION: This purifying method comprises subjecting propylene and (or) acrolein to catalytic vapor phase oxidation using a molecular oxygen-containing gas, cooling the produced gas and (or) absorbing the produced gas into water to afford a crude acrylic acid aqueous solution, subjecting the aqueous solution or a crude acrylic acid aqueous solution obtained by previously removing aldehydes in the aqueous solution by stripping to azeotropic distillation under reflux together with a nonhydrophilic azeotropic agent capable of forming an azeotropic mixture with acetic acid and recovering the purified acrylic acid from the tower bottom of azeotropic distillation tower used. In this method, an azeotropic agent is additionally fed from at least one place which is located more downstream than feed source of the reflux flow of azeotropic distillation tower in addition to the azeotropic agent as a reflux flow and the azeotropic distillation is carried out and acrylic acid substantially containing no acetic acid is recovered from the tower bottom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3832868

[Date of registration]

28.07.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

<u>CLAIMS</u>	<u>DETAILED DESCRIPTION</u>	<u>TECHNICAL FIELD</u>	<u>PRIOR ART</u>	<u>EFFECT OF THE</u>
<u>INVENTION</u>	<u>MEANS</u>	<u>EXAMPLE</u>	<u>DESCRIPTION OF DRAWINGS</u>	<u>DRAWINGS</u>

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the rough acrylic-acid water solution which cooling and (or) water are made to absorb the generation gas which carried out contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) the acrolein by molecular oxygen content gas, and obtained them, and is obtained -- Or the rough acrylic-acid water solution from which the aldehydes in this liquid were beforehand removed by stripping is given to azeotropic distillation under reflux with the entrainer of the non-hydrophilic property which forms an acetic acid and azeotropic mixture. In the approach of collecting the acrylic acids refined from the operating azeotropy distilling-column bottom the outside of the entrainer as reflux -- azeotropic distillation -- the purification method of an acrylic acid which carries out additional supply of the entrainer from at least one place of a lower stream of a river from the source of supply of the reflux of a column concerned, carries out this azeotropic distillation, and is characterized by collecting the acrylic acids which do not contain an acetic acid more substantially than a bottom.

[Claim 2] the purification method of an acrylic acid according to claim 1 which is that in which the acrylic acid from a bottom does not contain water and (or) an entrainer, either.

[Claim 3] The purification method of an acrylic acid given in any 1 term of claims 1-2 the range of whose ratio of the amount of the entrainer to which the azeotropy distilling column to be used is 15-60 steps of number of stages, and is supplied as reflux, and the total amount of the entrainer which carries out additional supply is 1 to 5-30 to 1.

[Claim 4] The purification method of an acrylic acid given in any 1 term of claims 1-3 whose entrainer to be used is what satisfies all the following conditions.

(b) that it is what also forms azeotropic mixture with water out of an acetic acid, and (**) -- the solubility to water being 5 or less % of the weight and an acrylic acid (Ha) should not form azeotropic mixture.

[Claim 5] azeotropic distillation -- a column -- the phase on which a distillate is the mixture which consists of an acetic acid, water, and an entrainer substantially, and puts this mixture gently and which it becomes from an entrainer substantially, and the phase which consists of an acetic acid and water substantially -- dissociating -- the former -- azeotropic distillation -- the purification method of an acrylic acid according to claim 4 which supplies a column as reflux and uses the latter as water which should make contact vapor-phase-oxidation generation gas absorb.

[Claim 6] The purification method of an acrylic acid given in any 1 term of claims 1-5 in which the rough acrylic-acid water solution which should be given to azeotropic distillation contains an acrylic acid 20 to 85% of the weight, and contains 0.5 - 6.5 % of the weight, and water for an acetic acid in 10 - 75% of the weight of the range.

[Translation done.]

<u>CLAIMS</u>	<u>DETAILED DESCRIPTION</u>	<u>TECHNICAL FIELD</u>	<u>PRIOR ART</u>	<u>EFFECT OF THE</u>
<u>INVENTION</u>	<u>MEANS</u>	<u>EXAMPLE</u>	<u>DESCRIPTION OF DRAWINGS</u>	<u>DRAWINGS</u>

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Background of the Invention]

[Industrial Application] this invention relates to the approach of refining the acrylic acid obtained by carrying out contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) the acrolein by molecular oxygen content gas.

[0002] the resultant which carried out contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) the acrolein by molecular oxygen content gas, and obtained them under existence of a steam preferably usually contains side reaction products, such as an acetic acid, a formic acid, an acetaldehyde, formaldehyde, a carbon dioxide, or a carbon monoxide, and the unreacted propylene and acrolein other than an acrylic acid which are the specified substance. Especially this invention separates efficiently the acetic acid which is hard to separate from an acrylic acid among side reaction products from the resultant, and offers the approach of refining an acrylic acid to a high grade. this invention absorbs the above-mentioned resultant with water in more detail -- making -- an acrylic-acid water solution -- carrying out -- this -- azeotropic distillation -- a column -- introducing -- refining -- facing -- an entrainer -- azeotropic distillation -- additional supply is carried out or more by one below a reflux feed tray other than reflux of a column, and the approach of effective azeotropy separating a by-product and refining an acrylic acid is offered.

[0003]

[Description of the Prior Art] It has so far been thought that the very difficult and general separation approach takes great cost to separating an acetic acid from a product acrylic acid in an acrylic-acid refinery process generally on the physical properties of both compounds. However, the importance of reduction of acetic-acid concentration has been increasing as quality of an acrylic-acid product in recent years. For example, although it is possible to carry out the polymerization of it and to obtain a water-absorbing resin as a general-purpose application of an acrylic acid, in order not to carry out the polymerization of the acetic acid in an acrylic acid, it remains as an acetic-acid simple substance also into product resin, and is easy to cause the fall of water absorbing power, a smell, and the problem of **, and the reduction demand of the acetic acid from a raw material acrylic acid is large.

[0004] Moreover, also in the ester which an acrylic acid and various alcohol are made to react and is manufactured, the acetic acid in a raw material acrylic acid reacts with alcohol, and serves as acetic ester. It cannot dissociate easily with acrylic ester, but this acetic ester is mixed into product acrylic ester.

[0005] The polymerization of the acrylic acid is carried out, and when manufacturing the so-called emulsion, in order not to carry out the polymerization of the acetic ester, it causes various troubles as a "residual monomer." In addition, as for the acetic-acid content in a common product acrylic acid, and the permission acetic-ester content in product acrylic ester, 0.03 or less % of the weight is respectively required for 0.05 or less % of the weight, as for the permission acetic-acid content in a raw material acrylic acid.

[0006] From such a place, it is considered as the purification method of an acrylic acid, especially the removal method of the acetic acid as an impurity, and some approaches have been considered. For example, an acrylic-acid water solution is given to JP,63-10691,B at azeotropic distillation with the entrainer which forms an acetic acid and azeotropic mixture, and the method

of separating and refining an acetic acid from an acrylic acid is indicated (drawing 2 shows the flow sheet). however -- although this approach gave appropriate solution, since it only carries out azeotropic distillation to purification -- azeotropic distillation -- it is understood as it being difficult to separate an acetic acid completely substantially actually only in a column. Consequently, since an acetic acid will be extracted with an acrylic acid from a bottom, it is understood as the acrylic acid obtained having problems, like since the further processing for acetic-acid removal is needed, a process becomes complicated and cost becomes high.

[0007] The method of dissociating from an acetic acid and refining an acrylic acid is indicated by by on the other hand adding and carrying out azeotropic distillation of the entrainer which forms an acetic acid and azeotropic mixture to an acrylic-acid water solution also at JP,5-246941,A (drawing 3 shows the flow sheet). However, although appropriate solution was given, since the entrainer shown here is using the hydrophilic matter, for example, a diethyl ketone, this approach is also understood that the entrainer reclaiming tower of the dedication which the entrainer of an amount which cannot be disregarded in the aqueous phase even if it puts remains, and collects entrainers from that aqueous phase is required for the entrainer and water which are distilled from the overhead, and the mixture of an acetic acid. Moreover, although this well-known invention is understood as what has one description at the place which uses the mixture of a hydrophilic solvent like a diethyl ketone, and a hydrophobic solvent like toluene as an entrainer, if for that reason it changes with time and the monitor of that azeotropy liquid presentation, the supply approach under operation, etc. are considered while that mixed ratio operates, it will be understood as unsuitable for long-term continuous running as a real plant.

[0008] In addition, although some approaches were learned, there was one of the above-mentioned problems by the conventional approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

[Outline of invention] this invention is faced giving a rough acrylic-acid water solution to azeotropic distillation under reflux, and refining it, and it is based on discovery that the acrylic acid of a high grade is obtained by low cost, by supplying a non-hydrophilic-property entrainer further from at least one below the stage concerned besides as reflux.

[0010] The purification method of the acrylic acid by <the summary, i.e., this invention,> the rough acrylic-acid water solution which cooling and (or) water are made to absorb the generation gas which carried out contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) the acrolein by molecular oxygen content gas, and obtained them, and is obtained -- Or the rough acrylic-acid water solution from which the aldehydes in this liquid were beforehand removed by stripping is given to azeotropic distillation under reflux with the entrainer of the non-hydrophilic property which forms an acetic acid and azeotropic mixture. In the approach of collecting the acrylic acids refined from the operating azeotropy distilling-column bottom It is characterized by collecting the acrylic acids which carry out additional supply of the entrainer from at least one place of a lower stream of a river, carry out this azeotropic distillation, and do not contain an acetic acid from the source of supply of the reflux concerned out of the entrainer as reflux more substantially than a bottom.

[0011] According to the approach of <effectiveness> this invention, a rough acrylic-acid water solution can be refined to a high grade by low cost.

[0012] [Concrete explanation of invention]

the rough acrylic-acid water solution which the rough acrylic-acid water solution set as the object of purification of the acrylic acid by this invention <for purification> makes cooling and (or) water absorb the generation gas which carried out contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) the acrolein by molecular oxygen content gas, and obtained them, and is obtained, or the rough acrylic-acid water solution from which the aldehydes in this liquid were beforehand removed by stripping -- it comes out. Since these acrylic-acid water solutions contain an acetic acid as an impurity, the purification method of this invention acts effectively.

[0013] the contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) an acrolein is common knowledge. probably, about the detail of the contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) an acrolein, quotation of reference is permitted, since this invention does not relate to the contact vapor phase oxidation concerned itself. such reference -- for example, -- Hydrocarbon Processing 56 No.11,123 (1977) and -- said -- 58 No.11 and 124 (1979) It is.

[0014] since processing, i.e., carry out scrubbing, usually comes out of that gas resultant with

water and there is contact vapor phase oxidation of a propylene and (or) an acrolein in order in processing the gas resultant of this gaseous phase reaction that is carried out under existence of a steam in many cases, and is performed to the bottom of a temperature up that acrylic acids should be collected from there to cool the gas resultant concerned or to absorb an acrylic acid, it is the form of the rough acrylic-acid water solution made anyway into an object by this invention. [0015] Although these rough acrylic-acid water solutions can be refined by the approach of this invention no matter they may be what concentration, what contains an acetic acid 0.5 to 6.5% of the weight 20 to 85% of the weight, and contains water especially for an acrylic acid in 10 - 75% of the weight of the range is desirable.

[0016] The azeotropic distillation used in order to refine the above rough acrylic acids by <azeotropic-distillation> <<outline>> this invention as essentially as the thing of common use, especially the thing which carries out reflux will not change, if the point of supplying an entrainer from two or more specific places is removed.

[0017] That is, the azeotropic distillation of this invention is the thing of the basic configuration of making the acetic acid as an impurity distilling from the overhead, and collecting purification acrylic acids from a bottom first. therefore, the azeotropic distillation to be used -- azeotropy separation for a column to separate an acetic acid from a rough acrylic acid -- it can be called a column.

[0018] Since that the entrainer used by this invention carries out [that] azeotropy to water besides an acetic acid is desirable (detail postscript), as for the overhead product of azeotropic distillation, it is typical to consist of an acetic acid, water, and an entrainer substantially. moreover -- therefore, if such an entrainer is used, the purification acrylic acid as a bottom can be obtained as what does not contain water and (or) an entrainer, either.

[0019] Although the azeotropic distillation of this invention performed under reflux may flow back the overhead product which becomes substantial from these three components with the presentation concerned, a desirable mode is collecting only entrainers substantially and considering as reflux. That is, since the entrainer used by this invention is a non-hydrophilic property and the stratification of it will be carried out to the phase which consists of an entrainer substantially, and the phase which consists of an acetic acid and water substantially if an overhead product is put, this entrainer phase can be separated, and it can also be flowed back, and it is also a desirable mode in this invention.

[0020] It just described above that one description of this invention was multistage supply of an entrainer, and one is supplied to the overhead as reflux, and others are crossed to at least one of the stages below the stage which supplies reflux, i.e., one step or several steps, and carry out additional supply. it is appropriate to carry out by one or more steps of one step (therefore, supply as reflux two steps) of additional supplies of an entrainer coming out preferably, and an additional feed tray has desirable near [a rough acrylic-acid water-solution feed tray (i.e., the same stage)] and stage [below it] **. Additional supply entrainers may be collected as an overhead product, or may be fresh.

[0021] the quantitative ratio of the entrainer as reflux, and the additional supply entrainer total quantity -- 1:5-30:1 -- desirable -- 1:1-15:1 -- it comes out and a certain thing usually comes out.

[0022] azeotropic distillation -- the time of the total amount of the entrainer to a column being that in which this carries out azeotropy also to water -- general -- azeotropic distillation -- it comes out preferably more than 1.0 to 3.0 times as much 2.0 to 10 times as much total [as composition with an acetic acid] with an amount as the composition of an amount and water more than total with the amount of the composition of the amount of the composition of the acetic acid in the rough acrylic-acid water solution which is the raw material supplied to a column, and an entrainer, water, and an entrainer.

[0023] the entrainer and the additional supply entrainer as reflux -- azeotropy -- a column -- it is possible, processing rinsing etc. and re-supplying naturally out of a system.

[0024] <<azeotropic-distillation flow sheet / equipment>> If a flow sheet shows the above desirable modes of the purification method of the rough acrylic acid by the azeotropic distillation under the reflux by this invention, it will be as drawing 1 .

[0025] the case of the flow sheet of drawing 1 -- Rhine 1 -- propylene contact vapor-phase-oxidation reactant gas -- acrylic-acid uptake -- a column 11 should be supplied and pass Rhine 2 from the bottom -- the rough acrylic-acid water solution flowing out -- azeotropic

distillation -- a column 12 is supplied. In the azeotropy distilling column 12, a feeding stage is respectively supplied [Rhine / 4] as division entrainer supply from Rhine 5 all over the stage below a reflux feed tray, for example, drawing 1 , by considering the entrainer other than the rough acrylic-acid water solution from Rhine 2 as reflux. thus, the thing for which an entrainer is divided and supplied -- azeotropic distillation -- the rate that the entrainer in the vapor-liquid below a feeding stage of especially a column occupies becomes large, and the azeotropy effectiveness of the entrainer to an acetic acid improves.

[0026] azeotropic distillation -- although two-phase separation of it will be carried out to the aqueous phase and an entrainer phase if this is put since the entrainer of a non-hydrophilic property with the low solubility to water is used for the overhead distillate, i.e., the condensate, which comes out from overhead Rhine 3 of a column 12 and which is the mixture which consists of an acetic acid, an entrainer, and water substantially -- the aqueous phase -- substantial -- acrylic-acid uptake -- consisting of all water and acetic acids in the acrylic-acid water solution from a column 11, it is discharged out of a system from Rhine 8. in addition, the part -- Rhine 7 -- acrylic-acid uptake -- it circulates to a column 11 and is used as a lean solution for carrying out uptake of the acrylic acid.

[0027] on the other hand -- a part of entrainer phase -- Rhine 4 -- azeotropic distillation -- it flows back as reflux of a column 12 -- having -- the remainder -- Rhine 5 -- azeotropic distillation -- in the stage below the reflux stage of a column 12, and drawing 1 , it circulates in a feeding stage and the stage which comes out and is supplied in a certain Rhine 2.

[0028] the azeotropic distillation used by this invention -- although there is especially no limit in a column, it usually comes out preferably 15-60 steps of to use 35-50 steps and ** more preferably.

[0029] in addition, azeotropy -- as a service condition of a column, preferably, column top temperature sets up the tower-overhead-pressure force so that 35 degrees C or more and bottom temperature may become 100 degrees C or less. Moreover, it does not matter at all though natural, even if it supplies the gas which contains polymerization inhibitor and molecular oxygen on the occasion of the operation.

[0030] Since it makes it radical Motome-like for the azeotropic distillation in <entrainer> this invention to make an acetic acid distill as azeotropic mixture, the entrainer which should be used carries out azeotropy to an acetic acid, but it is desirable that it is what carries out azeotropy also to water so that the water which exists in most amount in a rough acrylic acid may also be distilled off. Moreover, the entrainer to be used should not carry out azeotropy of the acrylic acid substantially from the place which collects purification acrylic acids as a bottom. Five or less % of the weight of a thing has especially the desirable solubility to water. Specifically, there are toluene, a heptane, a methylcyclohexane, a cyclohexane, ethylbenzene, the isobutyl ether, a cyclohexene, cyclohexane diene, butyl ethyl ketone, propionic-acid n-propyl, isobutyl acetate, etc. ** of what is not preferably dissolved in water substantially, for example, toluene, a cyclohexane, and a methylcyclohexane etc. is good.

[0031]

[Example]

The azeotropy distilling column used example of experiment 1 was adjusted so that it might be set to tower-overhead-pressure force 110mmHg. The rough acrylic-acid water solution as a raw material used that in which water is included 38.5% of the weight, and it includes an acetic acid for the aldehyde of 3.2 % of the weight and a some, a carboxylic acid, etc. This water solution makes the generation gas obtained by the contact vapor-phase-oxidation reaction of a propylene condense.

[0032] It is the above-mentioned raw material 14.6kg/The azeotropy distilling column was supplied by the time and azeotropic distillation was performed, using toluene as an entrainer. the inside of the condensate from the overhead -- a toluene phase -- whole-quantity azeotropic distillation -- it circulated to the column. the circulation part of an entrainer, and a circulating load -- as reflux -- 51.4kg/the time -- as division entrainer supply -- a feeding stage -- 5.7kg/Total 57.1kg/at the time the time -- having supplied . The column top temperature under operation was about 40 degrees C, and bottom temperature was about 100 degrees C. 99.0% of the weight or more, 0.03 or less % of the weight, toluene was the amount of traces and the acrylic acid was [the acetic acid of the component of the bottom at this time] what can be enough used as a raw material acid for acrylic ester. The toluene concentration in the aqueous phase after putting the

condensate from the overhead was 0.03 % of the weight.

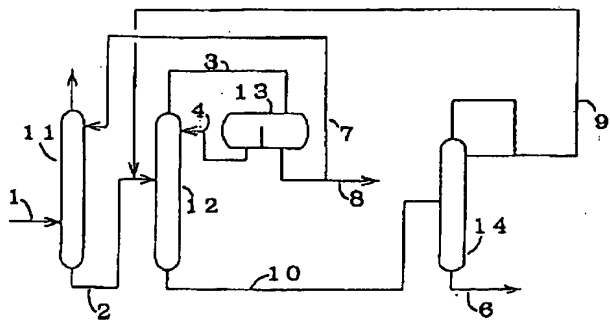
[0033] It is a raw material rough acrylic-acid water solution to an example of experiment 2 azeotropy distilling column 14.6kg/lt supplied by the time and azeotropic distillation was performed, using toluene as an entrainer. the circulation part of an entrainer, and a circulating load -- as reflux -- 51.4kg/the time -- as division supply agent supply -- a feeding stage -- 7.1kg/Total 58.5kg/at the time the time -- having supplied . Consequently, for an acrylic acid, 99.0 % of the weight or more and an acetic acid are [0.01 or less % of the weight and toluene] the amounts of traces, and the component of a bottom was able to carry out separation removal of the acetic acid sharply from the raw material acrylic-acid water solution also in this case. The toluene concentration in the aqueous phase after putting the condensate from the overhead was 0.01 % of the weight.

[0034] At the experiment conditions of the example 1 of example of comparison 1 experiment, it is toluene circulation to an azeotropy distilling column only to a reflux feed tray 57.1kg/Azeotropic distillation was performed only by sometimes (total of the entrainer circulating load to two places of the example 1 of an experiment) changing. As for the component of a bottom, the acrylic acid was able to obtain only the acrylic acid of the purity of the level which 0.1 % of the weight and toluene are [99.0 % of the weight and an acetic acid] the amounts of traces, and cannot be used as a raw material acid for acrylic ester the way things stand. although the toluene circulating load is increased and change of the purity in a bottom was observed, before [then,] reaching the purity of the example 1 of an experiment -- a circulating load -- 124kg/the place considered as the time -- azeotropic distillation -- a column -- inside lapsed into flooding and became operation impossible.

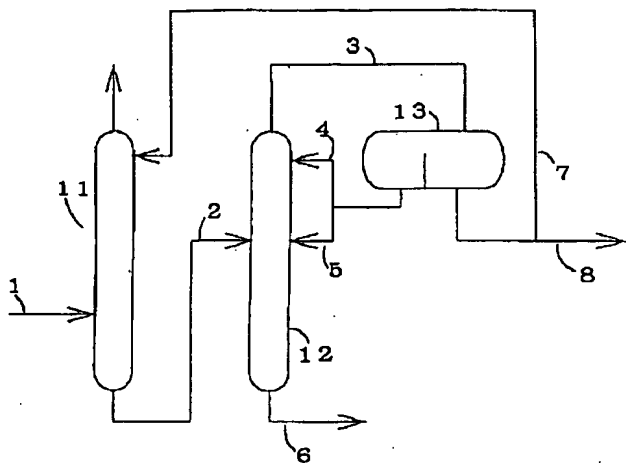
[0035]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the term of [Summary of the Invention], it just described above that could remove the acetic acid which sub** by low cost efficiently, and the acrylic acid of a high grade was obtained at the time of acrylic-acid manufacture.

[Translation done.]



[Translation done.]



[Translation done.]